

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 12 日 (12.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/098674 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05351

(22) 国際出願日: 2002 年 5 月 31 日 (31.05.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-167233 2001 年 6 月 1 日 (01.06.2001) JP  
特願2001-301577 2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 吉富ファインケミカル株式会社 (YOSHITOMI FINE CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町二丁目 4 番 9 号 Osaka (JP). 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須賀 守 (SUGA, Mamoru) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町二丁目 4 番 9 号 吉富ファインケミカル株式会社 本社内 Osaka (JP). 鈴木 香織 (SUZUKI, Kaori) [JP/JP]; 〒871-8550 福岡県 築上郡 吉富町大字小祝 9 5 5 番地 吉富ファインケミカル株式会社 九州研究所内 Fukuoka (JP). 木村 義英 (KIMURA, Yoshihide) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北

区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 澄川 直美 (SUMIKAWA, Naomi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒541-0044 大阪府 大阪市 中央区伏見町四丁目 2 番 1 4 号 藤村大和生命ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

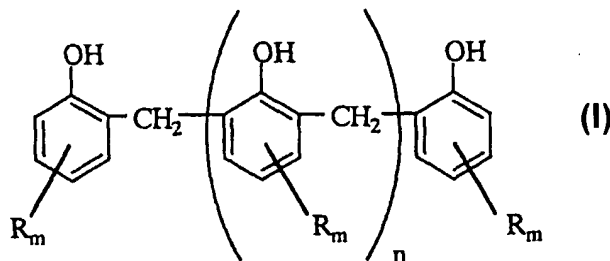
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DEVELOPERS FOR THERMAL RECORDING MATERIALS AND THERMAL RECORDING MATERIALS

(54) 発明の名称: 感熱記録材料用顔色剤および感熱記録材料



and at least one condensate represented by the general formula (I) wherein n is 1 to 3: (I) [wherein R is halogeno, hydroxyl, C<sub>1-5</sub> alkyl, C<sub>1-5</sub> alkoxy, cyano, nitro, aryl, or aralkyl, with the proviso that mR' s may be the same or different from each another; m is an integer of 0 to 3; and n is an integer of 0 to 3]. The thermal recording materials produced by using the developers have high sensitivity, high dynamic coloring density, and excellent storage stability.

(57) Abstract: The invention aims at providing novel developers which satisfy the recent demand for higher sensitivity and can realize thermal recording materials excellent in storage stability (i.e., heat resistance and moisture resistance) of developed images and non-image area, and thermal recording materials produced by using the same. The developers are characterized by consisting of a composition comprising a binuclear condensate represented by the general formula (I) wherein n is 0 as the main component

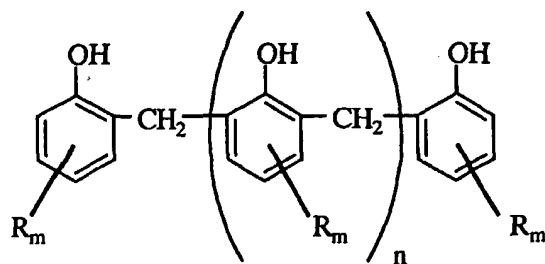
[続葉有]



## (57) 要約:

本発明の目的は、近年の高感度要求を満たしつつ、発色画像および地肌の保存安定性（すなわち耐熱性、耐湿性）に優れる感熱記録材料を実現し得る、新規な顕色剤、並びに、それを用いた感熱記録材料を提供することである。

本発明の感熱記録材料用顕色剤は、一般式（I）：



〔式中、Rは、ハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～5のアルキル基、炭素数が1～5のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を示し、m個のRは互いに同一でも、異なってもよい。mは0～3の整数を示す。nは0～3の整数を示す。〕

で表される縮合物のうちの、式中n=0の2核縮合物を主成分とし、さらに式中n=1～3の縮合物のうちの少なくとも1種を含む組成物からなることが特徴であり、当該顕色剤を使用して得られる感熱記録材料は、高感度で、高い動的発色濃度が得られ、しかも、優れた保存安定性を有するものとなる。

## 明 細 書

## 感熱記録材料用顕色剤および感熱記録材料

## 技術分野

本発明は感熱記録材料用顕色剤および感熱記録材料に関する。

## 背景技術

一般に、感熱記録材料（感熱記録用媒体）は、常温で無色ないし淡色の塩基性染料と有機顕色剤とをそれぞれ微細な粒子に粉碎分散した後両者を混合し、これとバインダー、充填剤、増感剤、滑剤、その他の添加剤等を添加して得た塗液を、紙、フィルムプラスチック等の支持体上に塗工して感熱発色層を形成したもので、感熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより発色記録が得られるものである。これら記録方式の基本原理は、電子供与性の染料と有機顕色剤とが化学的に接触することにより、染料が有色体に変化することにあると考えられている。このような記録方式（感熱記録方式）は、従来実用化された他の記録法に比べて、現像、定着等の煩雑な処理を施す必要がない、比較的安価で簡単な装置で短時間に記録ができる、メンテナンスフリーである、記録時の騒音発生がない、得られた発色が非常に鮮明であるといった特徴を有し、コンピューターのアウトプット、電卓等のプリンター、医療計測用のレコーダー、ファクシミリ、自動券売機、ラベル分野、複写機等の記録材料として広く用いられている。近年、これら装置の多用途化、高性能化が進められるに従って、感熱記録材料（感熱記録用媒体）に対する要求品質もより高度なものとなっている。例えば、記録の高速化、装置の小型化に伴い記録装置のサーマルヘッドの熱エネルギーは微少化する傾向にあり、これに使用する感熱記録体（感熱記録用媒体）は、微少なエネルギーでも高濃度で鮮明な発色画像を得るに十分な発色濃度を保有することが要求されている。

このような要求を満たすために、感熱発色層に含有させる顕色剤としてフェノール性水酸基を有する種々の化合物が提案され、例えば、特公昭40-9309号公報、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報、特公昭51-29830号公報、特開昭56-144193号公報等にて開示されており、通常、ビスフェノール系化合物や4-ヒドロキシ安息香酸エステ

ル等が単独で、又は数種組み合わせて実用化されている。しかし、このような従来の材料では、例えば熱応答性が低く、高速記録の際に十分な発色濃度が得られない、色むらが生じる、記録後に発色像の濃度が経時的に変化する、保存中に変色を生じる、耐熱地色が悪化する、いわゆる粉ふきと呼ばれる白色粉末状物の表面析出が生じる、再印字性が低下する等の問題があった。

また最近では、特開平 9-278695 号公報や特開 2001-96926 号公報等にトリスフェノール化合物を顕色剤や退色防止剤として用いる方法が開示されているが、これら化合物を用いても十分な発色濃度を得ることはできていない。さらに、特開昭 58-181686 号公報では 2, 2'-メチレンジフェノール化合物を顕色剤として用いる方法が開示されているが、同公報記載の方法では、感度や耐熱性、耐湿性および耐候性等の画像安定性が十分でなかった。

また、ノボラック樹脂を感熱記録材料の発色層に含有させることも知られているが、十分な感度が得られないという問題がある。

このように、近年の高感度要求を満たしつつ、耐熱性や耐湿性といった上記に記載したような保存安定性を備えた感熱記録材料は未だ得られていない。

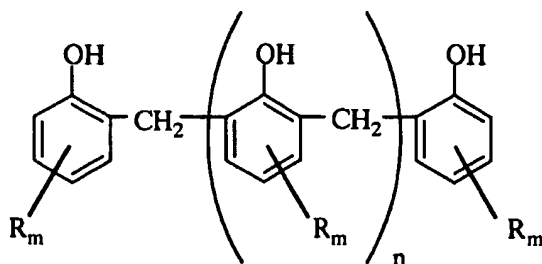
上記事情に鑑み、本発明は、近年の高感度要求を満たしつつ、発色画像および地肌の保存安定性（すなわち耐熱性、耐湿性）に優れる感熱記録材料を実現し得る、新規な顕色剤、並びに、それを用いた感熱記録材料を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の置換フェノール類とホルムアルデヒドとの 2 核縮合物を主成分とし、これにさらに 3 核以上の縮合物（例えば、3 核縮合物、3 核縮合物と 4 核縮合物、あるいは、3 核縮合物～5 核縮合物）を含む組成物が感熱記録材料の感度向上、並びに保存安定性に極めて優れた効果を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I):



〔式中、Rは、ハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～5のアルキル基、炭素数が1～5のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を示し、m個のRは互いに同一でも、異なってもよい。mは0～3の整数を示す。nは0～3の整数を示す。〕

で表される縮合物のうちの、式中 $n=0$ の2核縮合物を主成分とし、さらに式中 $n=1\sim3$ の縮合物のうちの少なくとも1種を含む組成物からなる、感熱記録材料用顕色剤、

(2) 式中 $n=0$ の2核縮合物を40～98%含有する、上記(1)記載の感熱記録材料用顕色剤、

(3) 縮合物が、フェノール基の水酸基のp-位にハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～5の低級アルキル基、炭素数が1～5のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を有する、上記(1)又は(2)記載の感熱記録材料用顕色剤、及び

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の顕色剤と塩基性染料とを含む感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

前記一般式(I)において、nは0～3の整数を示す。mは0～3の整数を示し、好ましくは1～3、より好ましくは1である。mが2又は3の場合に、m個のRは互いに同一でも、異なってもよい。また、mが1～3の場合、Rがフェノール基の水酸基のm-位又はp-位に結合しているのが好ましく、Rがフェノール基の水酸基のp-位に結合しているのがより好ましい。

m個のRは、それぞれ、ハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～5のアルキ

ル基、炭素数が1～5のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を示し、好ましくは炭素数が1～5のアルキル基、アラルキル基である。

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子である。炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*tert*-ブチル、*tert*-アミルが挙げられ、好ましくはメチル、イソプロピル、*tert*-ブチルである。炭素数1～5のアルコキシル基としては、炭素数が1～4が好ましく、該炭素数が1～4のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、*tert*-ブトキシが挙げられ、好ましくはメトキシである。アリール基としては、例えば、フェニル、トリル、ナフチルが挙げられ、好ましくはフェニルである。また、アラルキル基としては、例えば、クミル、 $\alpha$ -メチルベンジルが挙げられる。

一般式(I)で表される2核縮合物(即ち、式中 $n=0$ の縮合物)の具体例としては、

- 2, 2'-メチレンビスフェノール、
- 2, 2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(5-クロロフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(4-ヒドロキシフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(5-ヒドロキシフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(5-メチルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(4-エチルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(5-エチルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(4-プロピルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(4-イソプロピルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(5-イソプロピルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(4-*tert*-ブチルフェノール)、
- 2, 2'-メチレンビス(5-*tert*-ブチルフェノール)、

2, 2'-メチレンビス (4-tert-アミルフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (4-メトキシフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (5-メトキシフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (4-シアノフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (5-シアノフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (4-ニトロフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (5-ニトロフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (4-フェニルフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (5-フェニルフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス (4-クミルフェノール)、  
2, 2'-メチレンビス [4-( $\alpha$ -メチルベンジル) フェノール]

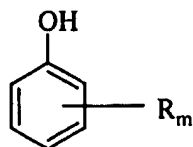
が挙げられる。

これらの中でも、2, 2'-メチレンビス (4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-イソプロピルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-クミルフェノール) が好ましく、2, 2'-メチレンビス (4-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-クミルフェノール) が特に好ましい。

また、一般式 (I) で表される 3～5 核縮合物 (即ち、式中  $n=1\sim3$  の縮合物) の具体例としては、それぞれ、前述の 2 核縮合物の具体例として挙げた化合物と対応する化合物を挙げることができる。

本発明の感熱記録材料用顕色剤 (組成物) において、2 核縮合物の含量は、顕色剤 (組成物) 全体当たり 40～98% であるのが好ましく、40～90% がより好ましく、50～85% がとりわけ好ましい。すなわち、顕色剤における 2 核縮合物の含量が 40% 未満になったり、98% を超えたりすると、目的とする感熱記録材料の感度、発色画像および地肌の保存安定性の向上効果が十分に発現しにくくなる。

本発明の感熱記録材料用顕色剤は、例えば、一般式 (II) :



[式中、R、mは前記と同義。]

で表される置換フェノール類と、ホルムアルデヒドとを酸触媒（例えば、塩酸、p-トルエンスルホン酸等）存在下で反応させる等の公知の合成方法により製造することができる。反応は、原料および反応生成物を溶解し得るとともに反応に不活性な適当な有機溶媒（例えば、水、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、トルエン、クロロホルム、ジエチルエーテル、N、N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジエチルケトン、エチルメチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等）中で、反応温度0～150℃で数時間から数十時間行われる。こうして得られた目的の縮合組成物には、一般式（I）のn=4以上の縮合物を不純物として含有していてもよい。

一般式（II）で表される置換フェノール類の具体的な例としては、フェノール、p-クロロフェノール、m-クロロフェノール、o-クロロフェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-エチルフェノール、m-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-プロピルフェノール、o-プロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール、m-イソプロピルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、m-tert-ブチルフェノール、o-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール、p-シアノフェノール、m-シアノフェノール、o-シアノフェノール、p-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、o-ニトロフェノール、p-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、o-フェニルフェノール、p-（ $\alpha$ -メチルベンジル）フェノール、o-（ $\alpha$ -メチルベンジル）フェノール等が挙げられる。



本発明の感熱記録材料（感熱記録用媒体）は、支持体上に前記本発明の顕色剤と塩基性染料とを含む感熱発色層を設けて構成される。

本発明の感熱記録材料において、感熱発色層に含有させる塩基性染料としては、感圧あるいは感熱記録紙分野で公知の無色乃至淡色の塩基性染料は全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フルオレン系、ジビニル系等のロイコ染料が好ましく、特に好ましくはフルオラン系、とりわけ好ましくはアニリノフルオラン系である。当該塩基性染料は、1種もしくは2種以上を使用できる。

以下に、塩基性染料の具体例を示す。

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド

3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）フタリド

<フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（o, p-ジメチルアニリノ）フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（m-トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（o-クロロアニリノ）フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（p-クロロアニリノ）フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（o-フルオロアニリノ）フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（m-メチルアニリノ）フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-ベンゾ [a] フルオラン  
3-ジエチルアミノ-ベンゾ [c] フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジ-n-ベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジ-n-ベンチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジ-n-ベンチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジ-n-ベンチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-ジ-n-ベンチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフル  
オラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフル  
オラン

3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-  
アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフル  
オラン

<フルオレン系ロイコ染料>

3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フ  
タリド]

3, 6, 6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フ  
タリド]

<ジビニル系ロイコ染料>

3, 3'-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシ  
フェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド

3, 3'-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシ  
フェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

3, 3'-ビス-[1, 1'-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イ  
ル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド

3, 3'-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェ  
ニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

<その他の塩基性染料>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-  
メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-  
2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1

－エチル－2－メチルインドール－3－イル）－4－アザフタリド

3，3－ビス（1－エチル－2－メチルインドール－3－イル）フタリド

3，6－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－（3′－ニトロ）アニリノ  
ラクタム

3，6－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－（4′－ニトロ）アニリノ  
ラクタム

1，1－ビス－〔2′，2′，2″，2″－テトラキス－（p－ジメチルアミ  
ノフェニル）－エテニル〕－2，2－ジニトリルエタン

1，1－ビス－〔2′，2′，2″，2″－テトラキス－（p－ジメチルアミ  
ノフェニル）－エテニル〕－2－β－ナフトイルエタン

1，1－ビス－〔2′，2′，2″，2″－テトラキス－（p－ジメチルアミ  
ノフェニル）－エテニル〕－2，2－ジアセチルエタン

ビス－〔2，2，2′，2′－テトラキス－（p－ジメチルアミノフェニル）  
－エテニル〕－メチルマロン酸ジメチルエステル

本発明の感熱記録材料の感熱発色層には、本発明の効果を損なわない程度に、  
従来公知の増感剤を1種又は2種以上配合してもよい。これら増感剤としては、  
例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メトキシカルボニル－N  
－ステアリン酸ベンズアミド、N－ベンゾイルステアリン酸アミド、N－エイ  
コサン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、メチレ  
ンビスステアリン酸アミド、メチロールアミド、N－メチロールステアリン酸  
アミド、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジオ  
クチル、p－ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、1－ヒドロキシ－2－ナフト  
エ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸－ジ－p－メチルベンジル、シ  
ュウ酸－ジ－p－クロロベンジル、2－ナフチルベンジルエーテル、p－ベン  
ジルビフェニル、4－ビフェニル－p－トリルエーテル、ジ（p－メトキシフ  
ェノキシエチル）エーテル、1，2－ジ（3－メチルフェノキシ）エタン、1，  
2－ジ（4－メチルフェノキシ）エタン、1，2－ジ（4－メトキシフェノキ  
シ）エタン、1，2－ジ（4－クロロフェノキシ）エタン、1，2－ジフェノ  
キシエタン、1－（4－メトキシフェノキシ）－2－（2－メチルフェノキシ）

エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1,4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ( $\beta$ -ピフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン、1,2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、ジ-p-トリルカーボネイト、フェニル- $\alpha$ -ナフチルカーボネイト、ジフェニルスルホン等が挙げられるが、特にp-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸-ジ-p-クロロベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、p-ベンジルビフェニル、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、ジフェニルスルホンが好ましく、さらに、これらの中でも、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸-ジ-p-クロロベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、p-ベンジルビフェニル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン等を、本発明顕色剤のうちの2,2'-メチレンビス(4-t-ブチルフェノール)を主成分とする縮合組成物と組み合わせて使用した場合に、より好ましい結果が得られる。

また、感熱発色層には本発明の効果が阻害されない範囲であれば、従来公知の有機顕色剤を配合してもよい。かかる従来公知の顕色剤としては、例えば、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノエステル類、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルフィド類、4-(4-プロポキシーベンゼンスルホニル)-フェノール、4-(4-イソプロポキシーベンゼンスルホニル)-フェノールなどの4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、1,3-ジ[2-(ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]-ベンゼン類、4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル類、ビスフェノールスルホン類等が挙げられる。

本発明の感熱記録材料の製法は、特に限定されないが、通常、バインダーの溶液又はバインダーの乳化もしくはペースト状に分散した分散液に、本発明の顕色剤および塩基性染料、さらに必要に応じて添加される増感剤等の添加剤をさらに分散させた塗液を調整し、これを支持体上に塗布、乾燥して感熱発色層を形成することにより、得られる。

上記バインダーとしては、重合度200～1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーブタジエン共重合体並びにエチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラールポリスチロール及びそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂等が挙げられる。これらの高分子物質は要求品質に応じて単独又は2種以上を併用でき、水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用する他、水又は他の媒体中に乳化又はペースト状に分散した状態で使用することができる。

本発明において、感熱発色層に配合する充填剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーブタジエン共重合体や中空プラスチックpigment等の無機又は有機充填剤等が挙げられる。

この他、p-ニトロ安息香酸金属塩（Ca、Zn）又はフタル酸モノベンジルエステル金属塩（Ca、Zn）などの安定剤、脂肪酸金属塩等の離型剤、ワックス等の滑剤、ベンゾフェノン系あるいはトリアゾール系紫外線吸収剤、グリオキサール等の耐水化剤、分散剤、消泡剤等を必要に応じて添加することができる。

本発明において、感熱発色層に使用する塩基性染料、顕色剤、増感剤、バインダー、填料等の各材料の種類や使用量は、感熱発色層に要求される各種性能に応じて適宜決定され、特に限定されるものではないが、最も一般的な例としては、塩基性染料 1 重量部に対して顕色剤を 1～8 重量部程度、充填剤を添加する場合、充填剤を塩基性染料 1 重量部に対して 1～20 重量部とするのが適当である。また、増感剤を添加する場合、増感剤は顕色剤 1 重量部に対して 0.1～2 重量部程度が適当であり、バインダーは全固形分中 10～25 重量％程度が適当である。

当該方法で感熱記録材料を製造する場合、塩基性染料と顕色剤、および、必要に応じて添加される添加剤は、ボールミル、アトライター、サンドグライNDER等の粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化して用いるのが好ましい。

感熱発色層を形成する支持体としては、紙、再生紙、合成紙、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布、金属箔等が使用可能であり、また、これらを組み合わせた複合シートも使用可能である。

また、本発明の感熱記録材料においては、保存性を高める目的で、有機填料を含有する高分子物質等からなるオーバーコート層を感熱発色層上に設けることもできる。さらに、保存性および感度を高める目的で、有機填料および無機填料を含有するアンダーコート層を感熱発色層の下に設けてもよい。

#### 実施例

以下、実施例を示して、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、説明中、部は重量部を表す。

なお、以下に記載した 2, 2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)縮合組成物 80% 品の組成比は以下の通り。

2, 2'-メチレンビス(4-メチルフェノール): 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール: 2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール] = 81:18:1

2, 2'-メチレンビス(4-イソプロピルフェノール)縮合組成物 60%

品の組成比は以下の通り。

2, 2'-メチレンビス(4-イソプロピルフェノール): 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール:  
2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-イソプロピルフェニル)メチル]-4-イソプロピルフェノール] = 59 : 37 : 4

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール) 縮合組成物 40% 品の組成比は以下の通り。

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール): 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-4-tert-ブチルフェノール: 2, 2'-メチレンビス[6-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)メチル]-4-tert-ブチルフェノール: 2, 6-ビス[[2-ヒドロキシ-3-[(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)メチル]-5-tert-ブチルフェニル]メチル]-4-tert-ブチルフェノール = 40 : 32 : 19 : 9

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール) 縮合組成物 55% 品の組成比は以下の通り。

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール): 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-4-tert-ブチルフェノール: 2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)メチル]-4-tert-ブチルフェノール]: 2, 6-ビス[[2-ヒドロキシ-3-[(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)メチル]-5-tert-ブチルフェニル]メチル]-4-tert-ブチルフェノール = 55 : 32 : 10 : 3

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール) 縮合組成物 70% 品の組成比は以下の通り。

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール): 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-4-tert-ブチルフェノール: 2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)メチル]-4-tert-ブチルフェノール] = 72 : 27 : 1

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール) 縮合組成物 80% 品の組成比は以下の通り。



2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール): 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-4-tert-ブチルフェノール: 2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)メチル]-4-tert-ブチルフェノール] = 79 : 18 : 3

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール) 縮合組成物 90%品の組成比は以下の通り。

2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール): 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-4-tert-ブチルフェノール = 92 : 8

2, 2'-メチレンビス(4-クミルフェノール) 縮合組成物 60%品の組成比は以下の通り。

2, 2'-メチレンビス(4-クミルフェノール): 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-クミルベンジル)-4-クミルフェノール: 2, 2'-メチレンビス[(2-ヒドロキシ-5-クミルフェニル)メチル]-4-クミルフェノール: 2, 6-ビス[[2-ヒドロキシ-3-[(2-ヒドロキシ-5-クミルフェニル)メチル]-5-クミルフェニル]メチル]-4-クミルフェノール = 60 : 26 : 10 : 4

#### [実施例 1]

##### A液 (顕色剤分散液)

2, 2'-メチレンビス(4-メチルフェノール) を

80%含有する縮合組成物	6.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

##### B液 (増感剤分散液)

ジフェニルスルホン	4.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	12.5部
水	7.5部

##### C液 (染料分散液)

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフ

ルオラン

2.0部

10%ポリビニルアルコール水溶液

4.6部

水

2.6部

上記A液、B液およびC液をサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンまで粉碎し、下記の割合で分散液を混合して塗液とした。

A液（顕色剤分散液）

36.0部

B液（増感剤分散液）

24.0部

C液（染料分散液）

9.2部

カオリンクレー（50%分散液）

12.0部

上記塗液を50 g/m<sup>2</sup>の坪量を有する基紙の片面に塗布量6.0 g/m<sup>2</sup>になるように塗布、室温で24時間乾燥し、このシートをスーパーカレンダーで平滑度500～600秒になるように処理して感熱記録材料を作成した。なお、ここでの塗布量は乾燥後における支持体への固形分付着量である。

#### [実施例2]

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2, 2'-メチレンビス（4-イソプロピルフェノール）を60%含有する縮合組成物を使用し、B液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを添加せずに実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### [実施例3]

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2, 2'-メチレンビス（4-イソプロピルフェノール）を60%含有する縮合組成物を使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### [実施例4]

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2, 2'-メチレンビス（4-イソプロピルフェノール）を60%含有する縮合組成物を使用し、

B液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに4-ビフェニル-p-トリルエーテルを使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例5〕

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2,2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2,2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を40%含有する縮合組成物を使用し、B液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを添加せずに実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例6〕

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2,2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2,2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を40%含有する縮合組成物を使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例7〕

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2,2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2,2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を40%含有する縮合組成物を使用し、B液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに4-ビフェニル-p-トリルエーテルを使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例8〕

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2,2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2,2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を55%含有する縮合組成物を使用し、B液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを添加せずに実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例9〕

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2,2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2,2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を55%含有する縮合組成物を使用し、

実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

[実施例 10]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 55% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに 4-ビフェニル-p-トリルエーテルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

[実施例 11]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 70% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを追加せずに実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

[実施例 12]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 70% 含有する縮合組成物を使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

[実施例 13]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 70% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに 4-ビフェニル-p-トリルエーテルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

[実施例 14]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを追加せずに実施例 1 と同様に感

熱記録材料を作成した。

〔実施例 15〕

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2′-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2′-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物を使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例 16〕

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2′-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2′-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに 4-ビフェニル-p-トリルエーテルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例 17〕

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2′-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2′-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを追加せずに実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例 18〕

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2′-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2′-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例 19〕

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2′-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2′-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに 4-ビフェニル-p-トリルエーテルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 20]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-クミルフェノール）を 60% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを添加せずに実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 21]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-クミルフェノール）を 60% 含有する縮合組成物を使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 22]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-クミルフェノール）を 60% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに 4-ビフェニル-p-トリルエーテルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 23]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりにステアリン酸アミドを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 24]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりにエチレンビスステアリン酸アミドを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 25]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに 2-ナフチルベンジルエーテルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 26]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりにシュウ酸-ジ-p-メチルベンジルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 27]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりにシュウ酸-ジ-p-クロロベンジルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 28]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに p-ベンジルビフェニルを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

## [実施例 29]

実施例 1 の A 液（顕色剤分散液）で使用した 2, 2'-メチレンビス（4-メチルフェノール）を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2'-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに 1, 2-ジ（3

ーメチルフェノキシ) エタンを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例 30〕

実施例 1 の A 液 (顕色剤分散液) で使用した 2, 2' -メチレンビス (4 -メチルフェノール) を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2' -メチレンビス (4 -tert-ブチルフェノール) を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液 (増感剤分散液) で使用したジフェニルスルホンの代わりに 1, 2 -ジフェノキシエタンを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例 31〕

実施例 1 の A 液 (顕色剤分散液) で使用した 2, 2' -メチレンビス (4 -メチルフェノール) を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2' -メチレンビス (4 -tert-ブチルフェノール) を 90% 含有する縮合組成物を使用し、B 液 (増感剤分散液) で使用したジフェニルスルホンの代わりに 1, 2 -ビス (フェノキシメチル) ベンゼンを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例 32〕

実施例 1 の A 液 (顕色剤分散液) で使用した 2, 2' -メチレンビス (4 -メチルフェノール) を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2' -メチレンビス (4 -tert-ブチルフェノール) を 55% 含有する縮合組成物を使用し、B 液 (増感剤分散液) で使用したジフェニルスルホンの代わりに 1, 2 -ジ (3 -メチルフェノキシ) エタンを使用し、C 液 (染料分散液) で使用した 3 - (N -エチル -N -イソアミルアミノ) -6 -メチル -7 -アニリノフルオランの代わりに 3 -ジ -n -ペンチルアミノ -6 -メチル -7 -アニリノフルオランを使用し、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例 33〕

実施例 1 の A 液 (顕色剤分散液) で使用した 2, 2' -メチレンビス (4 -メチルフェノール) を 80% 含有する縮合組成物の代わりに 2, 2' -メチレンビス (4 -tert-ブチルフェノール) を 55% 含有する縮合組成物を使用し、B 液 (増感剤分散液) で使用したジフェニルスルホンの代わりにシュウ酸 -ジ



－p－メチルベンジルを使用し、C液（染料分散液）で使用した3－（N－エチル－N－イソアミルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオランの代わりに3－ジ－n－ブチルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオランを使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例34〕

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2，2′－メチレンビス（4－メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2，2′－メチレンビス（4－t－ブチルフェノール）を55%含有する縮合組成物を使用し、B液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに1，2－ビス（フェノキシメチル）ベンゼンを使用し、C液（染料分散液）で使用した3－（N－エチル－N－イソアミルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオランの代わりに3－ジ－n－ベンチルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオランを使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例35〕

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2，2′－メチレンビス（4－メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2，2′－メチレンビス（4－t－ブチルフェノール）を55%含有する縮合組成物を使用し、B液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに1，2－ビス（フェノキシメチル）ベンゼンを使用し、C液（染料分散液）で使用した3－（N－エチル－N－イソアミルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオランの代わりに3－ジ－n－ブチルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオランを使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

〔実施例36〕

実施例1のA液（顕色剤分散液）で使用した2，2′－メチレンビス（4－メチルフェノール）を80%含有する縮合組成物の代わりに2，2′－メチレンビス（4－t－ブチルフェノール）を55%含有する縮合組成物を使用し、B液（増感剤分散液）で使用したジフェニルスルホンの代わりに1，2－ビス（フェノキシメチル）ベンゼンを使用し、C液（染料分散液）で使用した3－（N－エチル－N－イソアミルアミノ）－6－メチル－7－アニリノフルオラ

ンの代わりに3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(50重量%)と3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(50重量%)の混合物を使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### [実施例37]

実施例1のA液(顕色剤分散液)で使用した2,2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)を80%含有する縮合組成物の代わりに2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を55%含有する縮合組成物を使用し、B液(増感剤分散液)で使用したジフェニルスルホンの代わりに1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタンを使用し、C液(染料分散液)で使用した3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランの代わりに3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(50重量%)と3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン(50重量%)の混合物を使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### [実施例38]

実施例1のA液(顕色剤分散液)で使用した2,2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)を80%含有する縮合組成物の代わりに2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を55%含有する縮合組成物を使用し、B液(増感剤分散液)で使用したジフェニルスルホンの代わりにシュウ酸-ジ-p-メチルベンジルを使用し、C液(染料分散液)で使用した3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランの代わりに3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(50重量%)と3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン(50重量%)の混合物を使用し、実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### [比較例1]

実施例1のA液(顕色剤分散液)で使用した2,2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)を80%含有する縮合組成物の代わりに2,2'-メチレ

ンビス（４－イソブチルフェノール）を使用し、Ｂ液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを添加せずに実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

〔比較例２〕

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－メチレンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物の代わりに２，２′－メチレンビス（４－ｔ－ブチルフェノール）を使用し、Ｂ液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを添加せずに実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

〔比較例３〕

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－メチレンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物の代わりに大日本インキ化学工業（株）社製フェノールノボラック樹脂（フェノライトＴＤ２０９０）を使用し、Ｂ液（増感剤分散液）のジフェニルスルホンを添加せずに実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

〔比較例４〕

実施例１のＡ液（顕色剤分散液）で使用した２，２′－メチレンビス（４－メチルフェノール）を８０％含有する縮合組成物の代わりに大日本インキ化学工業（株）社製フェノールノボラック樹脂（フェノライトＴＤ２０９０）を使用し、実施例１と同様に感熱記録材料を作成した。

以上の実施例および比較例で得られた感熱記録材料について、下記の品質性能試験を行った。結果を表１～６に示す。なお、表中の数値は上段が記録部の濃度を下段が地肌部の濃度を示す。

①感熱記録性テスト（動的発色濃度）

作成した感熱記録材料について、大倉電気社製ＴＨ－ＰＭＤ（感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー０．３８ｍＪ／ｄｏｔで印字した。記録部の画像濃度をマクベス濃度計（ＲＤ－９１４、アンバーフィルター使用）で測定した。

②保存安定性テスト

〔耐熱性テスト〕

感熱記録性テストで記録した感熱記録材料を試験温度６０℃の高温乾燥環境

下に24時間放置した後、記録部の画像濃度と地肌部の濃度をマクベス濃度計で測定した。

〔耐湿性テスト〕

感熱記録性テストで記録した感熱記録材料を試験温度40℃、90%RHの環境下に24時間放置した後、記録部の画像濃度と地肌部の濃度をマクベス濃度計で測定した。

表 1

	顕色剤	増感剤		動的発色 濃度	耐熱性	耐湿性
実施例 1	2, 2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)を80%含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	1.35 0.09	1.00 0.10	1.15 0.10
実施例 2	2, 2'-メチレンビス(4-イソプロピルフェノール)を60%含有する縮合組成物	なし	記録部 地肌部	1.18 0.08	0.99 0.10	1.01 0.09
実施例 3	2, 2'-メチレンビス(4-イソプロピルフェノール)を60%含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	1.36 0.04	0.83 0.09	0.94 0.07
実施例 4	2, 2'-メチレンビス(4-イソプロピルフェノール)を60%含有する縮合組成物	4-ビフェニル-p-トリルエーテル	記録部 地肌部	1.40 0.05	0.80 0.10	1.02 0.05
実施例 5	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を40%含有する縮合組成物	なし	記録部 地肌部	1.00 0.05	0.95 0.08	0.98 0.07
実施例 6	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を40%含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	1.11 0.05	1.02 0.11	1.16 0.06
実施例 7	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を40%含有する縮合組成物	4-ビフェニル-p-トリルエーテル	記録部 地肌部	1.23 0.04	1.01 0.08	1.01 0.04
実施例 8	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を55%含有する縮合組成物	なし	記録部 地肌部	1.01 0.06	0.93 0.08	0.98 0.09
実施例 9	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を55%含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	1.21 0.06	1.10 0.08	1.21 0.07
実施例 10	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を55%含有する縮合組成物	4-ビフェニル-p-トリルエーテル	記録部 地肌部	1.36 0.06	1.12 0.08	1.24 0.06
実施例 11	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を70%含有する縮合組成物	なし	記録部 地肌部	1.20 0.09	1.00 0.11	1.10 0.11

表 2

	顕色剤	増感剤		動的発色 濃度	耐熱性	耐湿性
実施例 12	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を70%含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	1.31 0.04	1.07 0.06	1.11 0.04
実施例 13	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を70%含有する縮合組成物	4-ビフェニル-p-トリルエーテル	記録部 地肌部	1.33 0.05	1.02 0.05	1.03 0.04
実施例 14	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を80%含有する縮合組成物	なし	記録部 地肌部	1.15 0.08	0.99 0.09	1.00 0.08
実施例 15	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を80%含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	1.36 0.10	1.04 0.11	1.27 0.10
実施例 16	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を80%含有する縮合組成物	4-ビフェニル-p-トリルエーテル	記録部 地肌部	1.36 0.10	0.95 0.10	1.25 0.10
実施例 17	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	なし	記録部 地肌部	1.10 0.09	0.97 0.11	1.01 0.11
実施例 18	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	1.36 0.08	0.81 0.09	1.10 0.09
実施例 19	2, 2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	4-ビフェニル-p-トリルエーテル	記録部 地肌部	1.39 0.08	0.80 0.10	1.10 0.09
実施例 20	2, 2'-メチレンビス(4-クミルフェノール)を60%含有する縮合組成物	なし	記録部 地肌部	1.00 0.06	0.98 0.07	0.95 0.06
実施例 21	2, 2'-メチレンビス(4-クミルフェノール)を60%含有する縮合組成物	ジフェニルスルホン	記録部 地肌部	1.13 0.08	1.07 0.09	1.13 0.10
実施例 22	2, 2'-メチレンビス(4-クミルフェノール)を60%含有する縮合組成物	4-ビフェニル-p-トリルエーテル	記録部 地肌部	1.28 0.07	1.13 0.10	1.27 0.11

表 3

	顔色剤	増感剤		動的発色 濃度	耐熱性	耐湿性
実施例 23	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	ステアリン酸 アミド	記録部 地肌部	1.36 0.08	0.98 0.08	1.17 0.10
実施例 24	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	エチレンビス ステアリン酸 アミド	記録部 地肌部	1.32 0.08	1.02 0.09	1.13 0.09
実施例 25	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	2-ナフチル ベンジルエー テル	記録部 地肌部	1.37 0.07	1.07 0.09	1.15 0.10
実施例 26	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	シュウ酸-ジ -p-メチル ベンジル	記録部 地肌部	1.43 0.08	1.10 0.09	1.09 0.10
実施例 27	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	シュウ酸-ジ -p-クロロ ベンジル	記録部 地肌部	1.40 0.08	1.18 0.09	1.15 0.10
実施例 28	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	p-ベンジル ビフェニル	記録部 地肌部	1.43 0.08	1.09 0.09	1.02 0.09
実施例 29	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	1,2-ジ(3- -メチルフェ ノキシ)エタ ン	記録部 地肌部	1.45 0.08	1.16 0.09	1.13 0.09
実施例 30	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	1,2-ジフ エノキシエタ ン	記録部 地肌部	1.42 0.08	1.18 0.09	1.10 0.09
実施例 31	2,2'-メチレンビス(4-tert-ブチルフェノール)を90%含有する縮合組成物	1,2-ビス (フェノキシ メチル)ベン ゼン	記録部 地肌部	1.45 0.08	1.07 0.09	1.02 0.10

表 4

	染料	顕色剤	増感剤		動的発色 濃度	耐熱性	耐湿性
実施例 32	3-ジ- n-ベンチル アミノ-6- メチル- 7-アニリ ノフルオラン	2, 2'-メ チレンビス (4- $\alpha$ - チルフェノー ル) を55% 含有する縮合 組成物	1, 2-ジ (3-メ チルフェ ノキシ)エ タン	記録部 地肌部	1.45 0.08	1.07 0.09	1.02 0.10
実施例 33	3-ジ- n-ブチルア ミノ-6- メチル-7- アニリノ フルオラン	2, 2'-メ チレンビス (4- $\alpha$ - チルフェノー ル) を55% 含有する縮合 組成物	シュウ酸 -ジ-p -メチル ベンジル	記録部 地肌部	1.42 0.08	1.09 0.09	1.06 0.10
実施例 34	3-ジ- n-ベンチル アミノ-6- メチル- 7-アニリ ノフルオラン	2, 2'-メ チレンビス (4- $\alpha$ - チルフェノー ル) を55% 含有する縮合 組成物	1, 2-ビ ス(フェノ キシメチ ル)ベンゼ ン	記録部 地肌部	1.40 0.08	0.98 0.09	1.00 0.10
実施例 35	3-ジ- n-ブチルア ミノ-6- メチル-7- アニリノ フルオラン	2, 2'-メ チレンビス (4- $\alpha$ - チルフェノー ル) を55% 含有する縮合 組成物	1, 2-ビ ス(フェノ キシメチ ル)ベンゼ ン	記録部 地肌部	1.42 0.08	1.07 0.09	1.02 0.10
実施例 36	3-ジ- n-ベンチル アミノ-6- メチル- 7-アニリ ノフルオラン + 3-ジ- n-ブチルア ミノ-6- メチル-7- アニリノ フルオラン	2, 2'-メ チレンビス (4- $\alpha$ - チルフェノー ル) を55% 含有する縮合 組成物	1, 2-ビ ス(フェノ キシメチ ル)ベンゼ ン	記録部 地肌部	1.45 0.08	1.13 0.11	1.10 0.10



表5

	染料	顕色剤	増感剤		動的発色 濃度	耐熱性	耐湿性
実施例 37	3-ジ-n- ブチルアミノ -6-メチル -7-アニリ ノフルオラン + 3-(N-エ チル-N-イ ソアミルアミ ノ)-6-メ チル-7-ア ニリノフルオ ラン	2,2'-メ チレンビス (4-tert- ブチルフェ ノール)を5 5%含有す る縮合組成 物	1,2- ジ(3- メチルフ ェノキ シ)エタ ン	記録部 地肌部	1.46 0.08	1.10 0.10	1.05 0.10
実施例 38	3-ジ-n- ベンチルアミ ノ-6-メチ ル-7-アニ リノフルオラ ン + 3-(N-エ チル-N-イ ソアミルアミ ノ)-6-メ チル-7-ア ニリノフルオ ラン	2,2'-メ チレンビス (4-tert- ブチルフェ ノール)を5 5%含有す る縮合組成 物	シュウ酸 -ジ-p -メチル ベンジル	記録部 地肌部	1.45 0.08	1.07 0.10	1.10 0.10

表 6

	顕色剤	増感剤		動的発色 濃度	耐熱性	耐湿性
比較例 1	2, 2' - ーメチレンビス (4 - イソプロピルフェ ノール)	なし	記録部 地肌部	0. 8 6 0. 1 0	0. 5 8 0. 1 0	0. 5 2 0. 0 9
比較例 2	2, 2' - ーメチレンビス (4 - t - プチルフェ ノール)	なし	記録部 地肌部	0. 7 7 0. 0 9	0. 5 2 0. 1 0	0. 5 8 0. 1 0
比較例 3	フェノールノボラック 樹脂	なし	記録部 地肌部	0. 3 7 0. 0 8	0. 2 0 0. 0 8	0. 1 5 0. 1 1
比較例 4	フェノールノボラック 樹脂	ジフェニ ルスルホ ン	記録部 地肌部	0. 5 8 0. 0 8	0. 4 1 0. 0 8	0. 7 7 0. 1 2

表 1 ～ 6 に示すように、本発明の組成物からなる顕色剤（実施例 1 ～ 38）を用いて得られた感熱記録材料は、高い動的発色濃度を保持しつつ、かつ保存安定性にも優れていた。これに対し、比較例 1、2 のように 2，2′-メチレンビス（4-イソプロピルフェノール）や 2，2′-メチレンビス（4-tert-ブチルフェノール）のみを用いた場合は、動的発色濃度が低く、保存安定性も悪かった。また、比較例 3、4 のような重合率の高いフェノールノボラック樹脂については、動的発色濃度が非常に低く、満足できる性能が得られなかった。

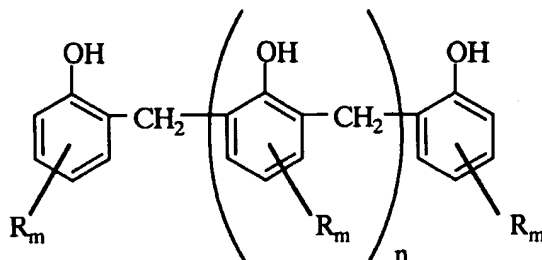
#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、高感度で、高い動的発色濃度が得られ、しかも、保存安定性に優れた感熱記録材料を得ることができる。

本出願は日本で出願された特願 2001-167233 および特願 2001-301577 を基礎としており、それらの内容は本明細書に全て包含される。

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (I):



[式中、Rは、ハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～5のアルキル基、炭素数が1～5のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を示し、m個のRは互いに同一でも、異なってもよい。mは0～3の整数を示す。nは0～3の整数を示す。]

で表される縮合物のうちの、式中n=0の2核縮合物を主成分とし、さらに式中n=1～3の縮合物のうちの少なくとも1種を含む組成物からなる、感熱記録材料用顕色剤。

2. 式中n=0の2核縮合物を40～98%含有する、請求の範囲第1項記載の感熱記録材料用顕色剤。

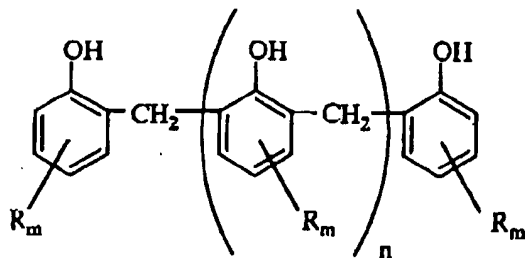
3. 縮合物が、フェノール基の水酸基のp-位にハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～5の低級アルキル基、炭素数が1～5のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基又はアラルキル基を有する、請求の範囲第1項又は第2項記載の感熱記録材料用顕色剤。

4. 特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の顕色剤と塩基性染料とを含む感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料。

## 補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲〔2002年10月28日（28.10.02）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1、3及び4は補正された；他の請求の範囲は変更なし。（1頁）〕

## 1.（補正後） 一般式（I）：



〔式中、Rは、ハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～5のアルキル基、炭素数が1～5のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基又はアラルキル基を示し、m個のRは互いに同一でも、異なってもよい。mは0～3の整数を示す。nは0～3の整数を示す。〕

で表される縮合物のうちの、式中n=0の2核縮合物を主成分とし、さらに式中n=1～3の縮合物のうちの少なくとも1種を含む組成物からなる、感熱記録材料用顕色剤。

2. 式中n=0の2核縮合物を40～98%含有する、請求の範囲第1項記載の感熱記録材料用顕色剤。

3.（補正後） 縮合物が、フェノール基の水酸基のp-位にハロゲン原子、水酸基、炭素数が1～5の低級アルキル基、炭素数が1～5のアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基又はアラルキル基を有する、請求の範囲第1項又は第2項記載の感熱記録材料用顕色剤。

4.（補正後） 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の顕色剤と塩基性染料とを含む感熱発色層を支持体上に設けてなる感熱記録材料。

## 条約19条に基づく説明書

請求の範囲第1項において、当該請求項に係る発明の引用文献（JP 62-167082 A、JP 62-279982 A、JP 58-187394 A）に記載された発明に対する新規性を明確にするために、一般式（I）中の置換基Rからアリール基を削除する補正を行った。

請求の範囲第3項において、上記の請求の範囲第1項の補正にともない、当該請求の範囲第3項と請求の範囲第1項との整合をとるために、当該請求項中の記載から「アリール基」を削除する補正を行った。

請求の範囲第3項中の「第2項載の」を「第2項記載の」とする誤記訂正を行った。

請求の範囲第4項中の「特許請求の範囲」を「請求の範囲」とする誤記訂正を行った。

## WO 02/098674 RNATIONAL SEARCH REPORT

International PCT/JP02/05351

PCT/JP02/05351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. <sup>7</sup> B41M5/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>7</sup> B41M5/28-5/34		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-167082 A (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 23 July, 1987 (23.07.87), Claims; pages 2 to 3, (1) to (4), (7) to (11) (Family: none)	1-4
X	JP 62-279982 A (Ricoh Co., Ltd.), 04 December, 1987 (04.12.87), Claims; page 2, lower left column, line 19 to lower right column, line 2; page 4, upper right column, line 18; lower left column, lines 2 to 4 (Family: none)	1-4
X	JP 58-187394 A (Ricoh Co., Ltd.), 01 November, 1983 (01.11.83), Claims; page 2, upper right column, lines 6 to 7; lower left column, lines 2 to 19; page 3, upper right column, lines 7 to 12 (Family: none)	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 21 August, 2002 (21.08.02)		Date of mailing of the international search report 03 September, 2002 (03.09.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05351

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-181686 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 24 October, 1983 (24.10.83), Full text (Family: none)	1-4
X Y	US 3937864 A (Mitsubishi Paper Mills), 01 May, 1974 (01.05.74), Columns 3 to 4, formula II, IV; columns 5 to 6, formula II(1)-(3); columns 8 to 10, formula IV(1)- (4); column 13, lines 9 to 10 & JP 49-45747 A & DE 2344562 A	1 2-4
Y	JP 62-290579 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 17 December, 1987 (17.12.87), Page 2, lower left column, lines 18 to 20; lower right column, lines 7 to 8 (Family: none)	1-4
Y	JP 61-175078 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 06 August, 1986 (06.08.86), Page 3, lower right column, lines 7 to 9, 17 (Family: none)	1-4
Y	JP 2001-96926 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text (Family: none)	1-4
Y	US 5372917 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co.), 13 December, 1994 (13.12.94), Column 12, lines 18 to 30; Claim 6 & JP 6-72021 A Claim 1; Par. No. [0047] & JP 6-72020 A & DE 4321607 A & GB 2268281 A	1-4
Y	EP 644058 A1 (Brother Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 March, 1995 (22.03.95), Page 5, lines 5, 14 to 15 & JP 7-81238 A Par. No. [0021] & JP 7-81193 A & JP 7-81225 A & DE 69407371 A & US 5474968 A	1-4
A	JP 51-13661 B (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 01 May, 1976 (01.05.76), Full text (Family: none)	1-4



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> B41M 5/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> B41M 5/28-5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 62-167082 A (保土谷化学工業株式会社) 1987. 07. 23, 特許請求の範囲, 第2頁~第3頁(1)-(4), (7)-(11) (ファミリーなし)	1-4
X	J P 62-279982 A (株式会社リコー) 1987. 12. 04, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第19行- 右下欄第2行、第4頁右上欄第18行、左下欄第2-4行 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
21.08.02

国際調査報告の発送日  
03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
伊藤 裕美



2H 9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 58-187394 A (株式会社リコー) 1983. 11. 01, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第6-7行, 左下欄第2-19行, 第3頁右上欄第7-12行 (ファミリーなし)	1-4
Y	J P 58-181686 A (三井東圧化学株式会社) 1983. 10. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-4
X Y	US 3937864 A (Mitsubishi Paper Mills) 1974. 05. 01, 第3-4欄formulaII, IV、第5-6欄formur aII(1)-(3), 第8-10欄formulaIV(1)-(4), 第13欄第9-10行 & J P 49-45747 A & DE 2344562 A	1 2-4
Y	J P 62-290579 A (株式会社 巴川製紙所) 1987. 12. 17, 第2頁左下欄第18-20行, 右下欄第7- 8行 (ファミリーなし)	1-4
Y	J P 61-175078 A (株式会社 巴川製紙所) 1986. 08. 06, 第3頁右下欄7-9行、第17行 (ファミリーなし)	1-4
Y	J P 2001-96926 A (昭和高分子株式会社) 2001. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-4
Y	US 5372917 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co.) 1994. 12. 13, 第12欄第18-30行、Claim6 & J P 6-72021 A, 請求項1、段落番号[0047] & J P 6-72020 A & DE 4321607 A & GB 2268281 A	1-4
Y	EP 644058 A1 (BROTHER KOGYO KABUSIKI KAISYA) 1995. 03. 22, 第5頁第5行、14-15行 & J P 7-81238 A, 段落番号[0021] & J P 7-81193 A & J P 7-81225 A & DE 69407371 A & US 5474968 A	1-4
A	J P 51-13661 B (神崎製紙株式会社) 1976. 05. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-4